

A kalcit és a dolomit szerepe a talajokban, és meghatározásuk módszerei

A talajban előforduló két leggyakoribb karbonát-ásvány a kalcit és a dolomit. Ez a két ásvány azonban nemcsak a karbonátásványok között gyakori, hanem általában hazai talajokban előforduló egyéb kalcium- (gipsz, bázisos plagioklász földpátok, amfibolok, piroxének, apatit stb.) és magnézium tartalmú (magnéziumszulfátok, biotit, klorit, amfibolok, piroxének olivin stb.) ásványoknál is gyakoribb. Ezen ásványok többségénél nemcsak gyakoribbak, hanem kristályrácsukból a kalcium és magnézium ionok könnyebben is szabadulnak fel. Így hazai talajaink két legjelentősebb ásványi eredetű kalcium és magnézium forrása a kalcit és a dolomit.

A kalcium és magnézium növényélettani és talajtani szerepét és jelentőségét FEKETE—HARGITAI—ZSOLDOS [13] foglalják össze.

Ezen ismertetés célja a talajásványtan és az ásványtan, üledékes közettan újabb, a talajtanban is felhasználható eredményeire irányítani a figyelmet.

Az irodalmi áttekintés első részében a kalcit és a dolomit keletkezési körülményeit tárgyaló, a második részben a kalcit és a dolomit oldódási viszonyaival, a harmadik részben pedig a kalcit és a dolomit mennyiségi meghatározásának módszereivel foglalkozó irodalom eredményeit foglalom össze.

A kalcit keletkezési körülményei

GARRELS [18] szerint a kalciumkarbonát ásványai között 25°C-nál és 1 atmoszféránál a kalcit a stabilis ásvány.

CHILINGER, BISSEL és FAIRBRIDGE [8] részletesen foglalkoznak a karbonátképződés fiziko-kémiai körülményeivel. Irodalmi áttekintést adnak az eddigi eredményekről és kísérleti eredményeket közölnek a desztillált vízben a kalciumkarbonát lecsapásakor keletkező metastabil aragonit kalcitá történő átkristályosodásáról, az ezt gyorsító — hőmérséklet emelkedése, növekvő kalcium és klorid ionkoncentráció — és ezt lassító — növekvő magnézium

és stroncium ionkoncentráció — tényezőkről.

A kalciumkarbonát keletkezési körülményeinek tisztázására az előzőn kívül még több kísérlet történt. ZELLER és WRAY [51] 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oldatból 1 M Na_2CO_3 -mal állítottak elő kalciumkarbonát csapadékokat. A csapadékok összetételét 24 óra kristályosodás után vizsgálták meg. Kísérleteik szerint a hőmérsékletnek jelentős hatása van a csapadék összetételére. Így 10°C-nál lecsapott mintákban kalcitot és vateritot, 23°C-nál csak kalcitot, 52°C-nál aragonitot és kalcitot és 72°C-nál kalcitot találtak.

DONER és PRATT [11] vizsgálták az ionerősség hatását a kalciumkarbonát képződésénél, 0,22% CO_2 -ot tartalmazó atmoszférájú, 20 mM kezdeti $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ koncentrációjú és 0,045—0,476 között változó ionerősségű (változó nátriumklorid koncentrációjú) oldatban kalcit keletkezett.

A keletkező kalciumkarbonát módosulatra az oldat ion összetétele is hatással van. A magnézium ionkoncentráció növekedése kedvez az aragonit képződésének. DONER és PRATT [11] szerint a 0,22% CO_2 -ot tartalmazó atmoszférájú, 20 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -kezdeti koncentrációjú oldatban 142—68,9 Ca/Mg arány között kalcit, míg 59,0—25,2 Ca/Mg arány között pedig a kalcit mellett aragonit is keletkezett. USADOWSKI [47] kísérletei során különböző sótartalmú oldatokban növekvő Mg/Ca aránynál sorrendben vaterit, kalcit, aragonit és amorf gél keletkezett.

A vas, mangán, stroncium, barium és magnézium ionok hatását a kalciumkarbonát lecsapásakor különböző pH értékeknél, ZELLER és WRAY [51] vizsgálták. A vas, hidroxidként pH-4-nél kezdett el kiesapódni és a kalciumkarbonát képződése előtt teljesen kiesapódott. A mangán-ionok, vagy együtt csapódtak le a kalciumkarbonáttal, vagy pedig a kalciumkarbonát kristályban magkristályokat alkottak. A mangán II ion rádiusza kisebb, mint a kalciumé, ezért a szerzők szerint a mangán-ionok a kalcit képződését segítik elő. A stroncium és a barium a kalciumkarbo-

nát nagy részének kicsapódása után kezd kiválni. A stroncium és a bárium ion-rádiuszai pedig nagyobbak, mint a kalciumé, ezért az aragonit keletkezésének kedveznek.

Az anionok hatását a kalciumkarbonát módosulatokra még DONER és PRATT [11] is vizsgálta a fent említetten kívül, 3,30% CO_2 -ot tartalmazó atmoszféránál, 20 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ kezdeti koncentrációjú és konstans ionerősségű oldatban < 10 mM SO_4 tartalmú oldatban kalcit, 10 és 20 mM SO_4 tartalmú oldatban pedig kalcit és vaterit keletkezett. Azonos kalciumhidrokarbonát és széndioxid koncentrációnál és konstans, valaminek magasabb ionerősségnél változó magnéziumszulfát koncentrációjú oldatban aragonit keletkezett. Ez ismét arra

utal, hogy a magnéziumionok elősegítik az aragonit képződését.

ZELLER és WRAY [51] kísérleteik során vizsgálták a pH hatását is. Az előzőekben említett kísérleti körülmények között 52°C-nál történő lecsapásnál pH-7,5-nél kb. 10% aragonit volt a kalcit mellett, 7,6-nál kb. 25—30%; 10,3-nál pedig kb. 90%.

Az oldat sókoncentrációja és ionösszetétele nemcsak a keletkező kalciumkarbonát kristálymódosulatot, hanem annak kristályformáját is meghatározza. USADOWSKI [47] 0—3,6—16,5% sótartalmú és különböző Mg/Ca-arányú oldatokban vizsgálta a keletkező kalciumkarbonát módosulatot és szerkezetét. A talajtani szempontból legérdekesebb 0,5% sótartalomnál a következő eredményeket kapta:

Mg/Ca arány	Kalciumkarbonát módosulat	Kalciumkarbonát csapadék szerkezete
> 16	amorf gél	prizmás kristályok
8—2	aragonit	prizmás kristályok
2— $\frac{1}{4}$	esőkkenő aragonit, növekvő kalcit tartalom	a prizmás kristályok rovására tért hódít a szemcsés, helyenként romboédres szerkezet
$\frac{1}{4}$ >	kalcit	szemcsés, helyenként romboédres kristályok

A pleisztocén, illetve a recens keletkezésű kalciumkarbonátok nagy része aragonit, vagy nagy, vagy alacsony magnézium tartalmú kalcit. Az aragonit, illetve a nagy magnézium tartalmú kalcit metastabilis ásvány, amely valószínűleg később alacsonyabb magnézium tartalmú kalcitá, vagy dolomitá kristályosodik át.

A dolomit keletkezési körülményei

A dolomit ideális esetben 1 : 1 arányban tartalmaz CaCO_3 és MgCO_3 molekulákat. Kémiai összetétele a kristályszerkezet által megszabott határok: 0,91—1,38 $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ molekulaarány között változhat [35].

GARRELS [18] a kalciumkarbonát—magnéziumkarbonát rendszerben 25°C-nál és 1 atmoszféra nyomásnál a dolomitot tartja stabilis ásványnak. A CaCO_3 — MgCO_3 — H_2O rendszerben előbb megadott tartományban a kalcit—nesquehonit, vagy a kalcit—hidromagnezit ásványok lehetnek stabilis fázisok, amelyek később dolomitá alakulhatnak át.

A 25°C-nál és 1 atmoszféra nyomásnál történő dolomit képződésre kevés adat van. GRAF és GOLDSCHMIDT [23] szintetizáltak dolomitot 25°C hőmérsékleten és meg nem adott nyomáson. A keletkezett ún. proto-

dolomit rendezetlen szerkezetű volt és összetétele $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{15}(\text{CO}_3)_2$ — $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{10}(\text{CO}_3)_2$ között változott. Rendezett szerkezetű dolomitot csak magasabb hőmérsékleten (200—500°C) állítottak elő.

Természetes körülmények között a dolomitot recens üledékekből csak erősen lúgos, nagy sótartalmú tengervízből írtak le (ALDERMAN és VON DER BUCH [1,2], SZTRAHOV [cit. 45], WELLS [48]).

A dolomit diagenetizálódott üledékekben, vagy szélsőséges viszonyok között keletkező recens üledékekben jelenik meg. Ez azt jelenti, hogy a talajban a dolomit keletkezése nem, vagy csak igen szélsőséges, esetleges körülmények között lehetséges. Ezért ezen irodalmi áttekintésben a dolomit keletkezési irodalmának ismertetésével részletesen nem foglalkozom.

Az a tény, hogy a dolomit talajbani képződése nem valószínű, lehetővé teszi a talajszintenkénti kalcit : dolomit arány vizsgálatával annak eldöntését, hogy a talaj kalciumkarbonát tartalma *elsődleges* vagy *másodlagos* eredetű-e. Ha a talajszint kalcit : dolomit aránya meghaladja az anyaközetbeni arányt, akkor ez a talajszintbeni másodlagos kalcitosodást jelez.

Az elsődleges és másodlagos kalciumkarbonát eredetének eldöntésére szolgáló másik módszer a kalciumkarbonát szemcse nagyság eloszlásán alapul. Mivel a

másodlagos kalciumkarbonát rendszerint finomszemcsés, az anyaközethez képest a talajszint kis szemcsenagyságú frakciójában lévő kalciumkarbonát dúsulás másodlagos karbonátosodást jelez.

ROSTAD és ARNAUD [38] az előző módszerrel vizsgálták két saskatchewan csernozjom jellegű talaj kalciumkarbonát tartalmának eredetét. A mintákat a következő frakciókra bontották szét: 0,2 μ alatti, 0,2–2 μ , 2–10 μ , 10–25 μ , 25–50 μ , 50–200 μ . A kalcit és dolomit tartalmat PETERSON és CHESTERS [35] szelektív oldási módszerével, az összes karbonát tartalmat pedig nátriumhidroxidon történő adszorpció eljárással határozták meg. A talajok 10 μ alatti frakcióiban mutattak ki másodlagos kalciumkarbonátosodást. Felhívták a figyelmet arra, hogy a kalciumkarbonát felhalmozódás mellett a talajból időnként kilúgozódás is történt, amit a B_{mk} és a C_{ca} szintekben a dolomit tartalom csökkenése jelez. Rámutattak a módszernek arra a hibalehetőségére is, hogy az ásványszemcsék felületén lévő kalciumkarbonát bevonatok — a frakcionálás módja miatt — a durva szemcsenagyságú frakciók karbonáttartalmát növelik és így torzítják az elsődleges-másodlagos eredetű kalciumkarbonátok arányát.

GARRELS [18] szerint 25°C-nál és 1 atmoszféra nyomásnál a kalcit aktivitási szorzatának értéke $10^{-8.34}$, a dolomité $3,6 \times 10^{-17}$ — $4,7 \times 10^{-20}$. E két érték összehasonlításánál látható, hogy a dolomit jóval kisebb mértékben oldódik, mint a kalcit.

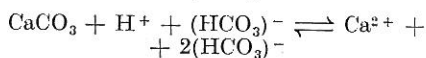
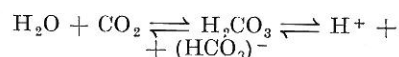
JANATEVA [cit. 40] vizsgálta a kalciumkarbonát és a dolomit egymás melletti oldódását is. 25°C-nál és 1 atmoszféra CO_2 nyomásnál 1–2%-os NaCl-os oldatban a következő koncentrációkat kapta:

Ásvány	Ca	Mg
	mmol/1000g oldat	
Kalciumkarbonát	8,98	0
Kalciumkarbonát + dolomit	8,10	1,18
Dolomit	3,21	3,28

Az előzőekből az is látható, hogy a dolomit kisebb mérvű oldódása mellett jelentős mennyiségű magnézium is felszabadul. A kalciumkarbonát—dolomit keverékekből kevesebb kalcium ion oldódik ki. Az előzőekből továbbá az is következik, hogy az összes karbonáttartalom nem tükrözi egyértelműen a talaj karbonátból eredő kalcium ellátottságát, ehhez a talaj karbonátásványainak az összetételét, első-

sorban a kalcit és a dolomit mennyiségének arányát is ismerni kell. BATHURST [3] által összefoglalt újabb kutatási eredmények szerint a kalcit kristály-rácsába beépült magnézium tartalom növeli a kalcit oldódásának mértékét. Mivel a fiatal karbonát-üledékekben gyakori a nagy és kis magnézium tartalmú kalcit, jelenlétiük a talajban is valószínűsíthető. Tehát a talaj karbonátokból eredő kalcium ellátottságának pontosabb megítéléséhez nemcsak a karbonátokon belüli ásványi összetétel, hanem a karbonát ásványokon belüli izomorf helyettesítés mértékének ismerete is szükséges.

MILLER [31] szerint a kalciumkarbonát oldódása a következő egyenletekkel írható le:



A széndioxid tartalom növekedése növeli a karbonátok oldódását. WIEGNER [cit. 10] kiszámította a vízgőzzel telített atmoszféra százalékos széndioxid tartalmának megfelelő oldott $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ tartalmát és az oldat kémhatását. A levegő átlagos CO_2 tartalma 0,03 térfogat %, míg a talajlevegőé MÜLLER [33] után átlagosan 0,3%-nak vehető. Az ennek megfelelő oldott $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ mennyisége 18°C hőmérsékleten 0,0623 g/l és 0,1380 g/l kalciumkarbonátban kifejezve. Tehát a talaj-oldatban oldott kalciumkarbonát mennyisége általánosságban jóval magasabb, mint a levegővel érintkező felszíni vízeké. A különböző talajtípusok széndioxid koncentrációjára és talajbani eloszlására MÜLLER [33] munkájában találhatók adatok. A talajbani CO_2 forrásai szerinte a következők:

1. A talajban lévő baktériumok, algák, gombák légzése.
2. A talajban lévő állatok légzése.
3. A magasabbrendű növények gyökereinek CO_2 termelése.
4. Abiotikus kémiai folyamatok által termelt CO_2 .

A talaj kémhatásának változása is befolyásolja a karbonátok oldódását. A talaj-oldat pH = 4 érték feletti emelkedésével $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ egyenlet értelmében nő a hidrogénkarbonát koncentráció és az oldott kalciumhidrogénkarbonát mennyisége. Az átalakulás befejeztével megindul a $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ átalakulás alapján a karbonátok kiesapódása (pH = 8 körül).

A hőmérséklet emelkedése a vegyületek többségének oldódásával szemben a kalciumkarbonát oldódását csökkenti.

A karbonátásványok oldódását telített oldatokban az ásványi összetétel, a hőmérséklet, a pH érték és az oldat CO_2 tartalma mellett az idegen, a saját, a komplex képző ionok koncentrációja szabályozza.

A kalcit és a dolomit oldódásának mértékére vonatkozó adatok számos munkában találhatók [5, 6, 7, 8, 11, 12, 16, 17, 19, 20, 24, 27, 28, 31, 40, 44, 49].

GARRELS [17] és GARRELS és CHRIST [20] munkáikban részletesen foglalkoznak a karbonátegysúlyok különböző eseteinek számlálási módjaival.

A kalcit és dolomit — mint az az előzőekből is látszik —, a könnyen oldódó ásványok közé tartozik. GORBUNOV [21] a talaj ásványi tartalékait számbavevő hármass: potenciális, közvetett és közvetlen ásványi tartalékokat megkülönböztető felosztásban a kalcitot és a dolomitot a talaj közvetlen ásványi tartalékai közé sorolja. A közvetlen ásványi tartalékokhoz a növények által közvetlenül hasznosítható vegyületek, a közvetett tartalékokhoz a növények számára kis átalakítással felvehető vegyületek, a potenciális tartalékokhoz pedig a talaj fennmaradó ásványi anyagai tartoznak.

A kalcit és a dolomit a növények makro tápanyag ellátásában játszott jelentős szerepük mellett könnyen oldhatóságuk miatt jelentőséggel bírnak a talaj mikroelem és mikro tápanyag ellátásában is. FÖLDVÁRINÉ, VOGL [15] szerint a karbonátos üledékekben a stroncium, a bárium és a rubidium mutat dúsulást. INGERSON [cit. 37] szerint az anorganikus eredetű mészkövekben a kobalt, míg az organikus eredetűekben inkább a cink dúsul.

RAPPNÉ, SIK és TOLNAY [37] szerint sok mészkőben nagyobb koncentrációban fordul elő a beépülő mangánnal együtt a kobalt és a nikkell is. Tűzköves, agyagos mészkövekben a vas (III)-oxid szennyezés mellett dúsulhat a nikkell, kobalt, króm, vanádium, ólom és a bór is.

A talaj fontosabb mikrotápanyagai a Cu, Zn, Mn, B közül a mangán a leggyakoribb, mivel a kalcit kristályszerkezetében korlátlan arányban (KOCH és SZTRÓKAY [29]), tud beépülni. Ezen mikrotápanyagok mészkőekbeni átlagértékei SZÁDECZKY [45] szerint a következőként alakulnak: Cu 20,2 g/t, Zn 7–50 g/t, Mn 385 g/t és B 3–9 g/t.

Az előző áttekintésből látható, hogy a talaj természetes tápanyag ellátottságának megítélésénél a talaj kalcit és dolomit tartalmának, keletkezési és oldódási viszonyainak ismerete szükséges. A mezőgaz-

daság fejlődésével a talajok termőképeségének növelését egyre inkább mesterségesen, talajjavító anyagok és műtrágyák alkalmazásával érik el. A talaj természetes termőképeségének vizsgálata ezzel kapcsolatban azzal a szemponttal bővül, hogy mennyiben befolyásolják a műtrágyák és talajjavító anyagok a talaj természetes termőképeségét, — a talaj ásványi anyagaiból —, ebben az esetben a kalcitból és a dolomitból felszabaduló makro- és mikroelemek érvényesülését.

A kalcit és dolomit arány vizsgálata talajbani kalciumkarbonát elsődleges, vagy másodlagos származásának eldöntésével a talajgenetikának is segítségét nyújt.

A kalcit és a dolomit meghatározási módszerei

A kalcit és a dolomit meghatározására kidolgoztak szelektív oldási, gazometrikus, derivatográfias és röntgendiffrakciós módszereket [9, 14, 22, 25, 26, 30, 32, 34, 35, 36, 38, 39, 41, 42, 43, 46, 50]. Az összes karbonát tartalom meghatározására szolgáló módszerek ismertetésével itt nem foglalkozom.

A kalcit és a dolomit meghatározása szelektív kioldással

A meghatározás során a kalcitot szelektív oldószerrel oldják fel, és a kivonat kalciumtartalmából számítják a CaCO_3 mennyiségét. A dolomit meghatározására két lehetőség van. Az első alapján a kalcit kioldása utáni maradékból a dolomitot kioldják és az oldat kalcium és magnézium koncentrációjából számítják a dolomit mennyiségét. A másik megoldás szerint a minta össz-karbonát tartalmát határozzák meg. Az összes karbonát értékből kivonva a kalcit mennyiségét, kapják meg a dolomit tartalmát.

PETERSON és CHESTERS [35, 36] a kalcit szelektív kioldására citromsavat használnak, egyrészt azért, mert a kalcit könnyebben oldódik, mint a dolomit, másrészt pedig azért, mert a kalcium-citrát komplex stabilitása nagyobb, mint a magnézium komplexé. Az 1 N citromsav pH-ját cc. NH_4OH -val 5,85-re állítják be. A pH pontos beállítása két okból fontos. Egyrészt alacsonyabb pH-nál a dolomit jobban oldódik az oldószerben, másrészt alacsony pH-nál a citrát kevésbé jó komplex képző.

A talajok esetében a vas oxihidroxidok előzetes eltávolítása szükséges. Erre 0,3 M

nátrium-citrát és 0,14 M nátrium-dithionit oldatot használnak. A 100 ml-es centrifugacsőbe 40 ml oldószert tesznek, 75–80°C-ra melegítik vízfürdőn, majd a minta hozzáadása után 15 percig keverik. A minta kalcit tartalma maximálisan 5 mg-é lehet. A centrifugálás után az oldat tisztáját 1 literre hígítják és a Ca és Mg tartalmat lángfotometrián határozzák meg.

A dolomitot sósavban oldják és meghatározzák a kivonat kalcium és magnézium tartalmát. Ebből kiszámítható a dolomit kalcium : magnézium aránya. A citrátban oldott Mg tartalom alapján korrekcióba lehet venni a citromsavban oldott dolomit mennyiségét is.

A dolomit meghatározásának másik módja az, hogy meghatározzák a minta összes karbonát mennyiségét és ebből a citrátban oldott kalcit mennyiségét levonva, számítják ki a dolomit tartalmát. Ebben az esetben a citrátban oldott dolomit mennyiségét csak azon feltételezés alapján lehet helyesbíteni, hogy a dolomitban a Ca/Mg arány megfelel az ideális 1 : 1-nek.

A szelektív oldásos módszer egyik hibaforrása az, hogy a citrát kivonászerben a dolomit is oldódik. Bár ezt a számításkorrekcióba veszik, de ez a korrekció tartalmaz elvi hibákat. A dolomit sósavban történő oldásánál pedig a más ásványokból kioldott Ca és Mg mennyisége eltorzítja a dolomitra jellemző Ca/Mg arányt.

Az összes karbonát tartalom és kalcium karbonát tartalom különbségéből számított dolomit meghatározásnál a citromsavban kioldott dolomit mennyiség számításánál el kell fogadni azt, hogy a dolomit Ca/Mg aránya 1 : 1, ami a valóságban rendszerint nem teljesül. Bár BRÜGGER [4] vizsgálatai szerint magyarországi, budai hegységi dolomitokban ez a molekula arány közel áll az 1 : 1-hez.

A talajelemzéseknél a vasbevonatok eltávolítására a mintát 15 percig keverik a kivonászerben, ami a citrátban oldott dolomit mennyiségét és így a módszer hibáját növeli.

A módszer másik hibaforrása az, hogy a kivonászer, elsősorban a sósav, más ásványokból is oldhat ki kalciumot és magnéziumot. Ez egyrészt a kalcit és dolomit mennyiségének számításánál, másrészt a citrátban oldott dolomit korrekcióba vételénél okoz hibát.

Hibát okoz a kieserélhető Ca és Mg tartalom is. E hiba mértéke kb. 1–4% között van. Ezért a nagy adszorpciós kapacitású és kis karbonát tartalmú talajokat előzetesen K-val telítik.

Kalcit és dolomit meghatározása eltérő oldódási sebességük alapján gázometrikusan

SKINNER, HALSTEAD és BRYDON [42] a HCl-el felszabadított CO_2 okozta nyomáskülönbség változását az idő függvényében mérik. Az így meghatározott görbe töréspontja az oldódási sebesség változását, a dolomit oldódásának kezdetét jelzi.

A meghatározást zavarják mindazok a tényezők, amelyek az oldódási sebességben eltérést okoznak. Így zavarják az egyéb karbonátásványok is egyrészt eltérő oldódási sebességük miatt, másrészt azért, mert az összes karbonáttartalmat növelik. A különböző karbonátok oldódási sebessége; ha a kalcit oldódási sebessége 10 000, akkor a dolomité 650, a magnezité 9, a rhodokrozité 850, a sziderité 570. Hibát okoz a karbonátok mintánkénti különböző szemcse nagysági eloszlása is.

A kalcit és dolomit meghatározása derivatográfia

A kalcit termikus disszociációja során CaO -ra és CO_2 -re bomlik. A dolomit termikus disszociációja két lépésben megy végbe. Először az MgCO_3 bomlik MgO -ra és CO_2 -re, másodszor a CaCO_3 bomlik CaO -ra és CO_2 -re.

Levegő atmoszférában történő termikus disszociációjánál WRIGHT—HOFFMAN—SCHNITZER [50] szerint a kalcit bomlása 670°C-nál, a dolomité 620°C-nál kezdődik. Tehát a CaCO_3 és az MgCO_3 termikus disszociációja egy szakaszon átfedi egymást. Ez a hiba széndioxid atmoszférában végzett felvétellel küszöbölhető ki, amikor is a dolomit MgCO_3 -ának bomlása 760–850°C között, a CaCO_3 bomlása pedig 900°C felett megy végbe.

A TG görbéből a kalcit és a dolomit-tartalom a következőként számítható: a TG görbe CO_2 súlyvesztésének első töréspontig tartó különbségéből — amelyet a dolomit MgCO_3 -ának termikus disszociációjából származó széndioxid súlyvesztésének tulajdonítanak — számolják a dolomitot. A TG görbe második lépcsője a kalcit és a dolomit CaCO_3 -ának széndioxid súlyvesztéséből ered. A kiszámított dolomit-tartalom ismeretében ebből az értékből levonják a dolomit CaCO_3 tartalmából eredő CO_2 súlyvesztést és a különbségül maradó CO_2 tartalomról számítható a kalcit mennyisége.

PAULIK, LIPTAY és GÁL [34] vizsgálatai szerint a CaCO_3 bomlási hőmérséklete a mintában lévő kalcit tartalomtól is függ. Így 1–100% CaCO_3 tartalom között a

DTA-esűes maximum pontja 780—900°C között változik.

Keverékekben a kalcit termikus diszociációja kb. 50°C-al előbb kezdődik, mint a tiszta kalcit esetében [26].

HOFFMANN, SCHNITZER és WRIGHT [26] vizsgálták a különböző vegyületek zavaró hatását is. A nátrium vegyületek (NaCl, Na₃PO₄) a kálium (KCl, K-szilikát) és a bárium vegyületek kvarc hígítóanyag mellett csökkentették a kalcit lebontási hőmérsékletét. A kalcium vegyületek (Ca₃/PO₄, CaCl₂) és az alumínium vegyületek (AlCl₃) kvarc hígítóanyag mellett nem befolyásolták a kalcit bomlási hőmérsékletét. Hasonló vizsgálatot végzett FÖLDVÁRINÉ és KOBLENCZ [cit. 14] is dolomitral.

A kalcit és a dolomit derivatográfiás meghatározását zavarják mindazok az ásványok is, amelyek termikus bomlása 620°C felett is tart. E hiba elkerülésére PAULIK, LIPTAY és GÁL [34] bauxitok kalcit tartalmának meghatározásánál a diaszpor, boehmit, kaolinit és a hidrargillit hatását úgy küszöbölték ki, hogy felvették a kiscsavazott, kalcit mentes bauxit derivatogramját. A bauxit felvételeknél felrajzolják a kalcit mentes bauxit derivatogramját és grafikus úton helyesbítik a fe vételt. Az alunit és pirit zavaró hatását CO₂ atmoszféra alkalmazásával küszöbölték ki.

A kalcit és dolomit meghatározása röntgen diffrakcióval

Kezdetben a röntgen diffrakciós módszert mészkövek, illetve kalcit MgCO₃ tartalmának meghatározására használták. Az Mg beépülése a kristályrácsba a rács síktávolság csökkenését okozza:

kalcit	dolomit	magnezit
d = 3,03	2,78	2,73 Å

TENNANT és BERGER [46] mészkövek dolomitizálásának mértékét határozták meg a 3,03 és 2,88 Å-os vonal intenzitásának viszonya alapján. Az összehasonlító görbét mesterséges kalcit és dolomit keverékek alapján vették fel.

DIEBOLD et al. [9] kalcitok Mg tartalmát belső standard eljárással határozták meg. A mintákhoz CdF₂ belső standardot kevertek és ehhez a csúshoz mérték a kalcit csúes távolságát.

A CdF₂-os belső standard eljárást karbonát kőzetekben a kalcit és dolomit tar-

talom mennyiségi meghatározására is felhasználják. Belső standardokként 1 g CdF₂-ot alkalmaztak 2 g mintánként.

Belső standardos röntgen diffrakciós eljárást használt GORBUNOVA [22] is a kalcit, dolomit, aragonit és kvarc mennyiségének meghatározásához. Belső standardnak 20% CaF₂-ot használt. A kalcit, magnézium kalcit, dolomit kimutathatósági határa 2%, az aragonit pedig 8%. A röntgendiffrakcióval kapott eredményeket grafikusán összehasonlította a kémiai módszerrel kapott eredményekkel, és a két módszerrel kapott eredmények jól egyeznek. A röntgendiffrakciós módszerrel kapott eredmények reprodukálhatósága 2—3%, szemben a kémiai módszer 0,25%-os reprodukálhatósági értékével.

GORBUNOVA [22] vizsgálta a különböző hordozó anyagok hatását is. Legjobban az amorf Fe₂O₃ hígító anyag zavart, a kalcit csúsa már 10%-nál is rosszul jelentkezett és magasabb kalcit tartalomnál is erősen szórtak a meghatározás értékei. Az amorf kova és kvarc hígító anyagok nem zavartak számottevő mértékben, így 2—4% kalcit kimutatása is lehetséges.

STARKE és RENTZSCHE [43] karbonátos éremintákat vizsgált röntgendiffrakcióval. A mintákban a galenit, szfalerit, kalcit, dolomit, kvarc mennyiségét határozták meg belső standard módszerrel. Belső standard anyagként 7 súlyrésznyi TiO₂-t (anatáz) adtak mintánként.

A módszer kimutathatósági határa a dolomitra 3%, a kalcitra 4%.

A módszer hibaszázaléka: kalcit $\pm 4\%$, dolomit $\pm 2\%$.

RUNNELS [39] a kalcit és a dolomit mennyiségének röntgen diffrakciós meghatározásánál szintetikus ceriumoxid, belső standardot használt. Mivel szerinte a leggyakrabban használt maximális intenzitású 211 és 1014-es indexű, rácssík reflexiók az izomorf behelyettesítésekre igen érzékenyek, összehasonlító csúcsként a 210 indexű rácssík reflexiót használt, amely kevésbé érzékeny erre. A 210-es reflexió kisebb intenzitású, ezért a módszer csak 8—10% kalcit, vagy dolomit tartalom felett alkalmazható. Ha az ásványok mennyisége ez alatt van, a 211-es indexű rács-síkok reflexióját méri és a kalcit összetételének ismeretében korrekcióba veszi az izomorf behelyettesítésből származó intenzitásváltozást.

A röntgen belső standardos eljárás jelentősebb hibalehetőségei egyrészt az intenzitás ingadozásaiból, másrészt a reflexiók interferenciájából adódnak. A reflexió intenzitás torzításának okai lehetnek az ásvány orientáció, az ásványok szemcsenagyságában lévő eltérés, mint a hetero-

genitás és RUNNELS [39] adatai alapján a kristályrács szerkezeti hibák is.

Az irodalmi áttekintés első kétharmadában ismertetett adatokból kitűnik, hogy milyen jelentőséggel bír a talajok kalcit és dolomit tartalmának meghatározása. A talajok kalcit és dolomit tartalmának meghatározásánál használt módszerek az ismertetésben közölt szempontok szerint a kalciumkarbonát és kalcium-magnéziumkarbonát tartalmú talajjavító anyagok vizsgálatánál is felhasználhatók lehetnek.

Irodalom

- [1] ALDERMAN, A. R. & VON DER BUCH, C. C.: Occurrence of hydromagnesites in sediments in South Australia. *Nature*. **188**. 931. 1960.
- [2] ALDERMAN, A. R. & VON DER BUCH, C. C.: A dolomite reaction series. *Nature*. **198**. 465–66. 1963.
- [3] BATHURST, R. C. G.: Precipitation of Ooids and other Aragonite Fabrics in Warm Seas. (In Friedman, G. M.: Recent Developments in Carbonate Sedimentology in Central Europe. Springer Verlag, Berlin. 1968.)
- [4] BRUGGER, F.: Budakörnyéki dolomitok közetkémi vizsgálata. MTA Mat. Term. Tud. Ért. **49**. 1–23. 1940.
- [5] BURNS, S. H. & BREDING, M. A.: Transformation of calcite to aragonite by grinding. *J. Chem. Phys.* **25**. 1281. 1956.
- [6] CHAVE, K. E. et al.: Observation on the solubility of skeletal carbonates in aqueous solutions. *Science*. **137**. 33–34. 1962.
- [7] CHILINGAR, G. V. & BISSEL, H. J.: Formation of dolomite in sulphate chloride solutions. *J. Sed. Petrol.* **33**. 801–803. 1963.
- [8] CHILINGAR, G. V., BISSEL, H. J. & FAIRBRIDGE, R. W.: Carbonate Rocks. Elsevier. Amsterdam. 1967.
- [9] DIEBOLD, F. E., LEMISH, J. & HILTROP, C. L.: Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks. *J. Sed. Petrol.* **33**. 124–139. 1963.
- [10] DI GLERIA, J., KLIMES-SZIK, A. & DVORACEK, M.: Talajfizika és talajkolloidika. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1957.
- [11] DONER, H. E. & PRATT, P. F.: Solubility of calcium carbonate precipitated in montmorillonite suspension. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* **32**. 743–744. 1968.
- [12] DONER, H. E. & PRATT, P. F.: Solubility of calcium carbonate precipitated in aqueous solutions of magnesium and sulfate salts. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* **33**. 690–693. 1969.
- [13] FEKETE, Z., HARGITAI, L. & ZSOLDOS, L.: Talajtan és Agrokémia. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1964.
- [14] FÖLDVÁRINÉ, VOGL, M.: A differenciál termal analízis szerepe az ásványtanban és a földtani nyersanyagkutatásban. MÁFI kiad. Budapest. 1958.
- [15] FÖLDVÁRINÉ, VOGL, M.: Rétegazonosítás nyomelem-vizsgálatok alapján. Mérnökto vábbképző Int. Kiadv. 4417. Budapest. 1965.
- [16] FREAR, G. L. & JOHNSTON, J.: Solubility of calcium carbonate (Calcite) in certain aqueous solutions at 25°C. *J. Amer. Chem. Soc.* **51**. 2082–2083. 1929.
- [17] GARRELS, R. M.: Mineral equilibria at low temperature and pressure. Harper and Brothers Publ. New-York. 1960.
- [18] GARRELS, R. M.: Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.* **258**. 402–418. 1960.
- [19] GARRELS, R. M., THOMPSON, M. E. & SIEVER, R.: Control of carbonate solubility by carbonate complexes. *Amer. J. Sci.* **259**. 26–45. 1961.
- [20] GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L.: Solutions, minerals and equilibria Harper and Brothers Publ. New-York. 1965.
- [21] GORBUNOV, N. I.: Rezervii natrija, kalija, foszfora v szoloncah v szvjazi sz ih mineralogiceszkim szosztavom i diszpersznozt'ju. Poosvovedenie (5). 67–80. 1969.
- [22] GORBUNOVA, E. I.: Koliciesztvennoe opredelenie karbonatov i kvarea röntgen-diffraktometrieszkim metodom. (Gorbunov, N. I.: Metodu mineralogiceszkovo i mikromorfologiceszkovo izucsenija poosv. Izd. Nauka, Moszkva. 1971.)
- [23] GRAF, D. L. & GOLDSCHMIDT, J. R.: Some hydrothermal synthesis of dolomite and protodolomite. *J. Geol.* **64**. 173–186. 1956.
- [24] GREEWALD, I.: The dissociation of Ca and Mg carbonates and bicarbonates. *J. Biol. Chem.* **141**. 189–796. 1941.
- [25] HANDY, R. L. & DEMIREL, T.: Notes on determination of carbonates in soils by chemical means, DTA and X-Ray. *Proc. Iowa Acad. Sci.* **66**. 222–236. 1959.

- [26] HOFFMAN, I., SCHNITZER, MG. & WRIGHT, J. R.: Application of thermogravimetry to the analysis of carbonates occurring in soils. *J. Sci. Food Agric.* **11**. 167–172. 1960.
- [27] JANATEVA, O. K.: Rasztvorenie dolomita v szoljanüh rasztvorah. *Izv. AN. SSSR. Otd. Him. Nauk.* **16**. 1119–1120. 1954.
- [28] JANATEVA, O. K.: Uszlovii rasztvoreniya v szisztème CaCO_3 – MgCO_3 – H_2O pri raznüh temperaturah i davlenijah. *Izv. AN. SSSR.* 155–157. 1957.
- [29] KOCH, S. & SZTRÓKAY, K. I.: Ásványtan. Tankönyvkiadó. Budapest. 1965.
- [30] MARTIN, R. T.: Clay-carbonate-soluble salt interaction during DTA. *Amer. Min.* **43**. 649–655. 1958.
- [31] MILLER, J. P.: A portion of the system calcium carbonate– CO_2 – H_2O with geological applications. *Amer. J. Sci.* **19**. 161–203. 1952.
- [32] MÜLLER, G.: Methoden der Sediment-Untersuchung. Schweizerbarth'sche Verl. Ges. Stuttgart. 1964.
- [33] MÜLLER, G.: Bodenbiologie. VEB. G. Fischer. Verl. Jena. 1965.
- [34] PAULIK, F., LIPTAY, G. & GÁL, S.: Derivatographic determination of the calcite content of bauxites. *Talanta.* **10**. 551–556. 1963.
- [35] PETERSON, G. W. & CHESTERS, G.: Quantitative determination of calcite and dolomite in pure carbonates and limestones. *J. Soil Sci.* **17**. 317. 1966.
- [36] PETERSON, G. W., CHESTERS, G. & LEE, G. B.: Quantitative determination of calcite and dolomite in soils. *J. Soil Sci.* **17**. 327–338. 1966.
- [37] RAPPNÉ, SIK, S. & TOLNAY, V.: Üledékes kőzetek geokémiai vizsgálatának módszertana. M. Áll. Földtani Int. évi jelentése 1963. 327–336. 1965.
- [38] ROSTAD, H. P. W. & ARNAUD, R. J. ST.: Nature of carbonate minerals in two Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.* **50**. 65–70. 1970.
- [39] RUNNELS, D. D.: Errors in X-Ray Analysis of Carbonates due to the Solid Solution Variation in Composition of Component Minerals. *J. Sediment Petrol.* **40**. 1158–1167. 1970.
- [40] SEIDELL, A. & LINKE, W. F.: Solubilities of inorganic compounds. American Chem. Soc. Washington. 1965.
- [41] SKINNER, S. I. M. & HALSTEAD, R. L.: Note on rapid method for determination of carbonates in soils. *Canad. J. Soil Sci.* **38**. 187–188. 1958.
- [42] SKINNER, S. I. M., HALSTEAD, R. L. & BRYDON, J. E.: Quantitative manometric determination of calcite and dolomite in soils and limestones. *Can. J. Soil Sci.* **39**. 197–204. 1959.
- [43] STARKE, V. R. & RENTZSCH, J.: Quantitative röntgenographische Phasenanalyse erzführender Karbonatgesteine. *Bergakademie.* **12**. 755–756. 1961.
- [44] SWARTZENGRUBER, D. & BARBER, S. A.: Dissolution of limestone particles in soil. *Soil Sci.* **100**. 287–291. 1965.
- [45] SZÁDECZKY-KARDOS, E.: Geokémia. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1955.
- [46] TENNANT, C. B. & BERGER, R. W.: X-Ray determination of dolomite calcite ratio of carbonate rock. *Amer. Min.* **42**. 23–30. 1957.
- [47] USDOWSKY, H. E.: Der Rotgenstein des norddeutschen unteren Buntsandsteines ein Kalkoolith des marinen Faciesbereiches. *Fortsch. Geol. Rheinland. Westfalen.* **10**. 337–342. 1963.
- [48] WELLS, A. J.: Recent dolomite in the Persian Gulf. *Nature.* **194**. 275–276. 1962.
- [49] WEYL, P. K.: The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon-dioxide content. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **17**. 214–225. 1959.
- [50] WRIGHT, J. H., HOFFMAN, I. & SCHNITZER, M.: Application of thermogravimetry to the analysis of carbonates occurring in soils. I. *J. Sci. Food. Agric.* **11**. 163–167. 1960.
- [51] ZELLER, E. J. & WRAY, J. L.: Factors influencing precipitation of calcium carbonate. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologist.* **40**. 140–152. 1956.

SZENDREI GÉZA

Érkezett: 1972. január 24.